

51

Int. Cl. 2:

C 08 F 8-12

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 12 292 A1

11

Offenlegungsschrift 24 12 292

21

Aktenzeichen:

P 24 12 292.7

22

Anmeldetag:

14. 3. 74

43

Offenlegungstag:

18. 9. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Polymere des Vinylalkohols

71

Anmelder:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

72

Erfinder:

Büning, Robert, Dr., 5210 Sieglar; Bier, Gerhard, Dr., 5210 Troisdorf

DT 24 12 292 A1

BEST AVAILABLE COPY

Troisdorf, den 13. März 1974

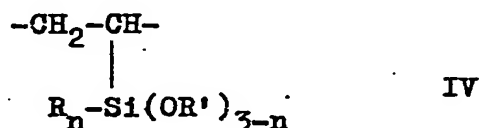
OZ: 74 025 (2309)

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT

Troisdorf, Bez. Köln

 Polymere des Vinylalkohols

Gegenstand der Erfindung sind Copolymere aus Vinylacetat und Vinylalkoxisilanen, die gegebenenfalls ein oder mehrere weitere mit Vinylacetat copolymerisierbare monoäthylenisch ungesättigte Monomere enthalten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Alkoxygruppen der Vinylsilanreste vollständig und die Acetylgruppen der Vinylacetatreste partiell oder nahezu vollständig in verseifter Form vorliegen, die einzelnen Vinylsilanreste bzw. Vinylacetatreste in dem Copolymeren in regelmäßiger oder unregelmäßiger Reihenfolge aneinandergeschlüsselt sind und die Vinylsilanreste die allgemeine Formel



haben, in welcher R = H, ein Aryl- oder Cycloalkyl- oder Arylalkylrest oder ein verzweigter oder unverzweigter gesättigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sein kann, R' ein Alkalimetall oder NH₄ und/oder H und n 0 bis 2 ist.

Die neuen Copolymeren können sowohl niedermolekular als auch

- 2 -

hochmolekular sein. Bevorzugt werden Copolymere mit Molgewichten zwischen 5000 und 150 000.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Copolymeren.

Dabei geht man erfindungsgemäß so vor, daß man in an sich bekannter Weise hergestellte Copolymere aus Vinylacetat und Vinylalkoxisilanen, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines weiteren mit Vinylacetat copolymerisierbaren monoäthylenisch ungesättigten Comonomeren, verseift, bzw. umestert, die so hergestellten und ausgefällten Copolymeren isoliert und gegebenenfalls durch Waschen reinigt.

In vorteilhafter weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man so vor, daß man die erfindungsgemäß hergestellten und ausgefällten Copolymeren nach Isolierung und gegebenenfalls anschließendem Auswaschen in wässriger Alkalilauge oder wässriger Ammoniaklösung löst. Gegebenenfalls werden diese wässrigen Lösungen anschließend angesäuert.

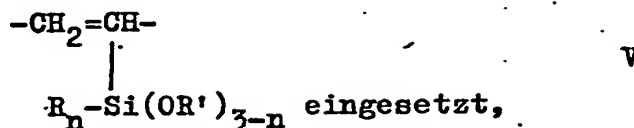
Diese Verfahrensweise ist eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei gelangt man zu neuen Copolymeren bzw. deren Lösungen, die vielseitig verwendbar sind.

Bei der an sich bekannten Herstellung der Copolymeren, von denen die Erfindung ausgeht, werden als Vinylalkoxisilane solche

509838/0824

- 3 -

der allgemeinen Formel



in welcher R = H, ein Aryl- oder Cycloalkyl- oder Arylalkylrest oder ein verzweigter oder unverzweigter gesättigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, oder Cl ist, R' gleiche oder verschiedene gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei gegebenenfalls zwei Kettenkohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sein können, bedeutet und n 0 bis 2 ist.

Als Vinylalkoxisilane seien z.B. genannt: Vinyltrialkoxisilane, wie z.B. Vinyltrimethoxisilan, Vinyltriäthoxisilan, Vinyl-tris (β-methoxyäthoxy)-silan und dergleichen, Vinyldialkoxisilane wie Vinylisobutyldimethoxisilan, Vinylmonöchlördimethoxisilan und dergleichen.

Bevorzugt werden Vinyltrialkoxisilane mit C₁ bis C₄-Alkylresten.

Als Comonomere seien z.B. genannt: Äthylen, Propylen, Acrylester und dergleichen. Es ist zweckmäßig, das Comonomere in untergeordneten Mengen, bezogen auf eingesetztes Vinylacetat, zu verwenden; beispielsweise können bis zu ca. 30 bis 40 Gew.-% des Vinylacetats durch ein Comonomeres ersetzt sein.

509838/0824

Das Vinylalkoxisilan wird zweckmäßig in einer Menge von 0,1 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren.

Die Copolymeren, von denen die Erfindung ausgeht, werden in an sich bekannter Weise, vorzugsweise durch Lösungspolymerisation in Gegenwart eines Initiators hergestellt. Als Initiator wird z.B. Azoisobuttersäuredinitril oder ein anderer radikalisch wirkender Initiator verwendet. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig unter weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Reaktionsteilnehmer sowie das Lösungsmittel sollten möglichst trocken und rein sein. Ein geeignetes Lösungsmittel ist z.B. Essigsäureäthylester. Nach mehrstündiger Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur, z.B. bei Temperaturen zwischen etwa 40°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels in einer mit Rückflußkühler ausgerüsteten Apparatur wird nach Entfernung des Lösungsmittels, z.B. in einem Rotationsverdampfer, ein Copolymeres erhalten, welches das Ausgangsprodukt für die Herstellung der neuen Copolymeren darstellt. Gegebenenfalls kann man die Umsetzung auch bei erhöhtem Druck durchführen.

Die relativen Viskositäten der Copolymeren, von denen die Erfindung ausgeht, gemessen in 1 Gew.-%iger Lösung in Essigsäureäthylester bei 20°C, hängen ab von dem prozentualen Anteil des eingesetzten Vinylalkoxisilans in der monomeren Komponente, sowie von der Polymerisationstemperatur. Enthält z.B. die Monomerkomponente 0,5 Gew.-% Vinyltriäthoxysilan und 99,5

Gew.-% Vinylacetat, erhält man ein Copolymeres mit einer relativen Viskosität η , rel. von 1,310, bei einer Polymerisationstemperatur von 75°C. Geht man dagegen von einer monomeren Zusammensetzung aus, die aus 15 Gew.-% Vinyltriäthoxysilan und 85 Gew.-% Vinylacetat besteht, dann erhält man ein Copolymeres mit einer Viskosität η , rel. von 1,110 bei der gleichen Polymerisationstemperatur. (Tabelle 1)

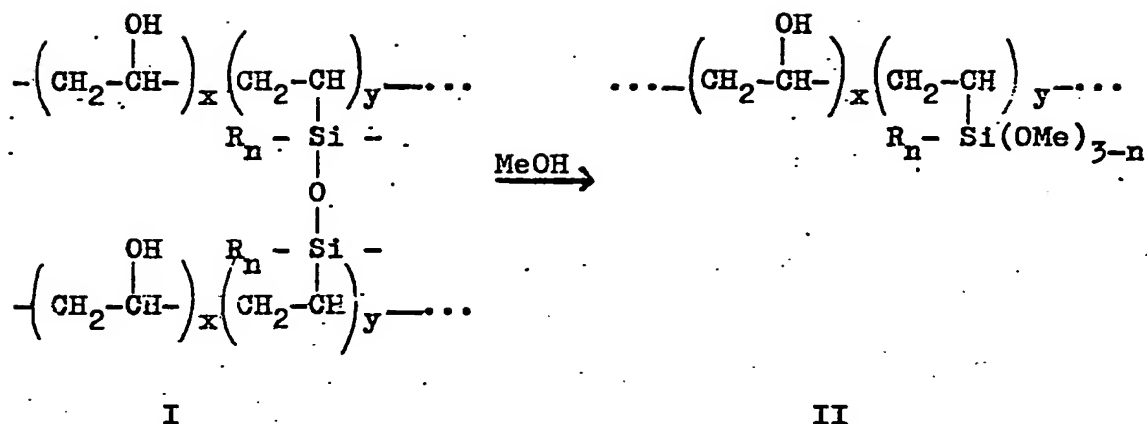
Hier setzt nun die vorliegende Erfindung ein.

Die in an sich bekannter Weise hergestellten Copolymeren werden verseift bzw. umgeestert. Bei der Verseifung bzw. Umesterung kann man analog wie bei der an sich bekannten Verseifung bzw. Umesterung von Polyvinylestern vorgehen. Z.B.: Eine etwa 10 bis 50 Gew.-%ige Lösung des Copolymeren wird in alkoholischer Lösung mit etwa 0,2 bis 2 Gew.-%igen alkoholischen Lösungen von Alkalihydroxiden unter Rühren, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Zweckmäßig arbeitet man bei Temperaturen zwischen etwa 30°C und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches. Meist fallen die verseiften Copolymeren bereits aus der heißen Lösung aus. Sie werden von der Lösung abgetrennt, gegebenenfalls ausgewaschen, z.B. mit einem Alkohol, und anschließend getrocknet.

Überraschenderweise gelangt man zu modifizierten neuen Copolymeren, wenn man die verseiften bzw. umgeesterten Copolymeren nach der Isolierung und gegebenenfalls Waschung und Trocknung, in wässriger Alkalilauge oder wässriger Ammoniaklösung löst, und gegebenenfalls diese wässrigen Lösungen ansäuert. Als wässrige Alkalilaugen können verdünnte Alkalilaugen, z.B. 0,5 bis

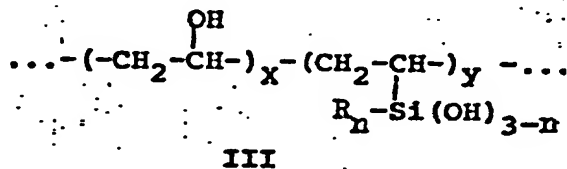
5 Gew.-%ige Lösungen verwendet werden. Die wäßrigen Ammoniaklösungen können z.B. in 15 bis 25 Gew.-%iger Konzentration eingesetzt werden. Diese neuen Copolymeren bzw. das Verfahren zu ihrer Herstellung stellen eine vorteilhafte und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

Untersucht man nämlich die Verseifung bzw. Umesterung der nach an sich bekannten Verfahren hergestellten Copolymeren aus Vinylacetat und Vinylalkoxisilanen, so stellt man fest, daß trotz gleicher Verseifungsrezeptur Copolymere des Vinylalkohols mit Vinylsilanen entstehen, die je nach dem Silangehalt in Wasser löslich oder unlöslich sind. Ab einem bestimmten Silangehalt tritt Unlöslichkeit ein. Diese Unlöslichkeit ist, wie gefunden wurde, von der Menge des Alkalihydroxids abhängig, welches im verseiften Copolymeren je nach mehr oder minder intensivem Auswaschen verbleibt. Die wasserunlöslichen Copolymeren können durch wässrige Alkalilauge oder durch wäßrige Ammoniaklösungen in Lösung gebracht werden, wobei steigende Konzentrationen an Alkali und Ammoniak in den verwendeten wäßrigen Lösungen und mäßig erhöhte Temperaturen die Löslichkeit begünstigen. Dabei spielt sich ein chemischer Vorgang ab, wie er durch folgende chemische Formeln schematisch wiedergegeben werden kann.



In den obigen Formeln können x und y gleich oder ungleich sein. Sie stellen eine ganze Zahl von 1 oder > 1 dar. Me ist Alkalimetall oder NH_4 , $n = 0$ bis 2 und R hat die gleiche Bedeutung wie in Formel IV.

Säuert man die wässrigen Lösungen von II mit verdünnter wässriger Salzsäure an, so tritt überraschenderweise der umgekehrte Vorgang von $\text{II} \rightarrow \text{I}$, was man erwarten sollte, nicht ein, weil weder eine Viskositätserhöhung der wässrigen Lösung von II beim Ansäuern, noch ein Ausfallen von I erfolgt; d.h. es tritt keine Vernetzung auf, sofern bestimmte Feststoffkonzentrationen vorliegen. In saurer Lösung geht das Copolymere der Formel II in das Copolymere der folgenden Struktur über:



Gießt man aus wässrigen sauren Lösungen, die das Copolymere der Formel III enthalten, einen Film, so erhält man einen klaren, in Wasser unlöslichen Film. Die Wasserlöslichkeit ist hierbei abhängig von dem PH-Wert der Gießlösung. Bei PH 1 bis 3 der Gießlösung ist der gegossene Film wasserunlöslich, bei PH 4 bis 6 in Wasser teillöslich und bei PH 7 völlig wasserlöslich. Wässrige Lösungen von Copolymeren der Formel III sind bei PH 1,0 stabil, d.h. es tritt keine Gelierung ein, wenn bestimmte Feststoffkonzentrationen eingehalten werden. Im allgemeinen sind wässrige Lösungen von III bei PH-Werten von 1 bis 6 stabil, sofern die Feststoffkonzentrationen unter 6 Gew.-% liegen.

Die Stabilität der Lösungen hängt außer von der Feststoffkonzentration auch noch ab von dem Molgewicht des Copolymeren sowie von dessen Silangehalt. Zum Beispiel ist eine wässrige Lösung, die ein Copolymeres der Formel III in einer Menge von 5 Gew.-% enthält, bei PH 1 mehrere Wochen und länger stabil. Eine 6 Gew.-%ige Lösung des gleichen Copolymeren geliert dagegen bei PH 1 nach kurzer Zeit.

Das Copolymere war durch Verseifung eines Copolymerisats aus 96 Gew.-Teilen Vinylacetat und 4 Gew.-Teilen Vinyltriäthoxysilan hergestellt worden. Es wies eine relative Viskosität von 1,22, gemessen in 1 Gew.-%iger Lösung in Essigester bei 20°C auf,

Die in den Formeln I und II angegebenen Einheiten sind als Monomereinheiten im Polymeren zu verstehen. Die Polymeren können, wie oben beschrieben, zusätzlich andere Monomereinheiten enthalten. Sie können auch Verzweigungen aufweisen sowie Acetylgruppen enthalten. Der Acetylgruppengehalt beträgt im allgemeinen etwa 2 bis 30 Gew.-%.

Die neuen Copolymeren werden zum Überziehen von anorganisch-silikatischen Substraten verwendet. Sie zeigen in vernetztem Zustand nach Formel I starke Haftung auf z.B. Glasscheiben, wenn sie als wässrige, saure Lösung nach Formel III aufgetragen werden. Nach Verdunsten des Wassers bildet sich ein Polymerfilm nach Formel I. Als weitere anorganisch-silikatische Substrate seien z.B. Glasfäden, Glasvliese, Glasgewebe, anorganisch-silikatisches Baumaterial etc. genannt. Sie eignen sich auch als Verdickungsmittel, z.B. in Anstrichmitteln für den Bautenschutz. So können z.B. wässrige Lösungen von II in Konzentrationen über 6 Gew.-%, z.B. 10 bis 20 Gew.-% hergestellt werden, ohne daß die Lösungen zu viskos sind. Durch Zusatz von Säuren ändert sich die Viskosität sehr stark, so daß man ein Gel erhält.

Wenn anstelle von Alkalilaugen wässrige Ammoniaklösung verwendet wird, um die verseiften Copolymeren in Polymere des Typs II umzuwandeln, dann gelangt man zu Lösungen, die bei gleichem Feststoffgehalt sowie bei gleichem Silangehalt sehr viel viskoser sind als die mit Alkalilaugen hergestellten Lösungen.

Die neuen Copolymeren können auch z.B. als Suspensionsträger bei Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden. Beispielsweise können Stoffe, die in fein verteilter Form gehalten werden sollen, in wässrigen Lösungen von Copolymeren des Typs der Formel II dispergiert werden und durch anschließendes Ansäuern der Lösung in fein verteilter Form gehalten werden, auch ohne weiteres Rühren, da die Viskosität beim Ansäuern stark ansteigt, sofern bestimmte Konzentrationen, je nach Molgewicht, vorliegen.

Die erforderliche Menge Alkalihydroxid, bzw. Ammoniumhydroxid ist vom Silangehalt abhängig. So benötigt z.B. ein Verseifungsprodukt eines Copolymeren aus 95 Gew.-% Vinylacetat und 5 Gew.-% Vinyltriäthoxisilan mindestens 0,75 Gew.-% NaOH, bezogen auf 100 Gew.-Teile Copolymeres. Das Verseifungsprodukt eines Copolymeren aus 85 Gew.-% Vinylacetat und 15 Gew.-% Vinyltriäthoxisilan benötigt mindestens 10 Gew.-% NaOH, bezogen auf 100 Gew.-Teile Copolymerisat.

Wiewohl nicht für alle Lösungen die kritischen Werte bezüglich der Feststoffkonzentration, der benötigten Alkali- bzw. Ammoniakmenge usw. angegeben werden können, sind sie im Einzelfall leicht experimentell feststellbar.

Anhand der Beispiel wird die Erfindung erläutert.

BeispieleA. Herstellung von Copolymeren aus Vinylacetat und Vinyltri-äthoxisilan.

In einen mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Ein- und Ausleitrohr für Stickstoff ausgerüsteten 3 l -Dreihalskolben werden unter Stickstoff 720 g destilliertes Vinylacetat, 30 g Vinyltriäthoxisilan und 750 g Essigsäureäthylester gegeben. Unter Rühren wird mit einem Wasserbad auf 75°C aufgeheizt. Dann gibt man zum Ansatz 0,750 g Azoisobuttersäuredinitril (im Handel erhältlich unter der Bezeichnung " Porofor N ") hinzu. Nach zweistündigem Erhitzen bei 75°C sowie nach weiterem dreistündigem Erhitzen bei 75°C werden jeweils noch 0,750 g Azoisobuttersäuredinitril hinzugefügt. Nach insgesamt 7,5 Stunden Reaktionszeit tropft man innerhalb einer halben Stunde 375 g Essigsäureäthylester zum Ansatz. Hierdurch ist die Viskosität der Lösung so, daß sie gut gehandhabt werden kann. Entfernt man den Essigester in einem Rotationsverdampfer, so erhält man 745 g eines glasklaren Polymeren, dessen relative Viskosität, gemessen in 1 Gew.-%igen Lösungen in Essigester bei 20°C, 1,220 beträgt.

Die relativen Viskositäten wurden im Höppler-Viskosimeter gemessen und nach der folgenden Formel errechnet:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t \text{ (Lösung)}}{t \text{ (Lösungsmittel)}};$$

t ist die Durchlaufzeit.

509838/0824

Nach der obigen Rezeptur (Zusammensetzung aus Beispiel 5) wurden weitere Copolymere aus Vinylacetat mit Vinyltriäthoxisilan hergestellt, mit dem Unterschied, daß der prozentuale Anteil des Vinyltriäthoxisilans in der monomeren Komponente variiert wurde.

Wie die Tabelle 1 zeigt, hängen die relativen Viskositäten ab von dem Gewichtsanteil des monomeren Vinyltriäthoxisilans in der monomeren Komponente, bei konstanter Polymerisationstemperatur.

Tabelle 1

Beispiele	Gew.-% Vinyltriäthoxisilan, im Polymerisationsansatz	η_{rel}
1	0,5	1,310
2	1,0	1,301
3	2,0	1,247
4	3,0	1,235
5	4,0	1,220
6	5,0	1,200
7	10,0	1,150
8	15,0	1,110

Bei Einsatz einer monomeren Komponente aus 0,5 Gewichts-% Vinyltriäthoxisilan und 99,5 Gew.-% Vinylacetat (Beispiel 1) beträgt die relative Viskosität η_{rel} 1,310. Mit ansteigender Menge von Vinyltriäthoxisilan fällt die relative Viskosität η_{rel} ab bis auf 1,110 (Beispiel 8).

Die in Essigester gelösten Copolymeren können durch Zusatz von 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, unterphosphoriger Säure vernetzt werden, was zeigt, daß es echte Copolymerisate sind. Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, steigt der vernetzte Anteil mit dem Anteil des Vinyltriäthoxisilans in der monomeren Komponente an.

Tabelle 2

Beispiele	Gew.-% Silan	Gew.-% vernetzter Anteil
1	0,5	75,0
2	1,0	83,2
3	2,0	92,8
4	3,0	95,0
5	4,0	98,8

B. Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren.

Verseifung der unter A beschriebenen Polymeren:

In einen 500 ccm Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 50 ccm 1 Gew.-%ige methanolische NaOH gegeben. Der Kolbeninhalt wird unter Rühren auf 50°C erwärmt. Durch den Tropftrichter werden innerhalb von 30 Minuten 15 g eines Copolymeren aus Vinylacetat und Vinyltriäthoxisilan der Beispiele A 1 bis A 8 gegeben. Danach wird noch weitere 30 Minuten bei 50°C gerührt. Das ausgefallene verseifte Produkt wird mit Methanol gewaschen und

getrocknet.

Die verseiften Proben waren je nach Rest-Alkaligehalt in Wasser unlöslich. Sie waren aber in verdünnter wässriger Natronlauge bei 50°C löslich und bleiben auch nach Abkühlung auf 20°C löslich. Die erforderliche Menge NaOH ist vom Silangehalt der monomeren Komponente abhängig, die zur Herstellung der Copolymeren nach Beispiel A 1 bis A 8 eingesetzt wurde. So benötigt ein Verseifungsprodukt eines Copolymeren aus 95 Gew.-Teilen Vinylacetat und 5 Gew.-Teilen Vinyltriäthoxysilan z.B. mindestens 0,75 Gew.-% NaOH. Das Verseifungsprodukt eines Copolymeren aus 85 Gew.-% Vinylacetat und 15 Gew.-% Vinyltriäthoxysilan benötigt mindestens 10 Gew.-% NaOH, jeweils bezogen auf verseiftes Copolymeres.

In Tabelle 3 sind die relativen Viskositäten der in Alkalilaugen gelösten verseiften Copolymeren, gemessen an 1 Gew.-%igen Lösungen in Wasser bei 20°C, in Abhängigkeit vom Silan-Gehalt der Ausgangscopolymeren wiedergegeben:

Tabelle 3

Beispiele	Gew.-% Silan	η_{rel}
1	0,5	1,575
2	1,0	1,480
3	2,0	1,310
4	3,0	1,230
5	4,0	1,200

Beispiele	Gew.-% Silan	η_{rel}
6	5,0	1,195
7	10,0	1,135
8	15,0	1,105

Vergleicht man die relativen Viskositäten der verseiften und unverseiften Proben (Tabelle 3 und 1), so liegen die Viskositäten der verseiften und unverseiften Copolymeren in der gleichen Größenordnung. Die Verseifung von Copolymeren aus Vinylacetat und Vinyltriäthoxysilan ist somit eine polymer-analoge Reaktion.

Gießt man aus dem Produkt aus Beispiel B 5, Tabelle 3, Folien in Abhängigkeit vom PH-Wert, so erhält man Proben mit unterschiedlicher Löslichkeit in Wasser. In Tabelle 4 sind die Löslichkeiten wiedergegeben.

Die wässrigen Gießlösungen enthielten 5 Gew.-% des Copolymeren nach Beispiel B 5 Tabelle 3. Bei Änderung des PH-Wertes von 7,0 auf 1 tritt keine wesentliche Änderung der Viskosität auf. Dieses zeigt, daß hierbei das Polymere nach Formel II in ein solches nach Formel III übergeht, sowie daß Siloxanbindungen nach Formel I nicht oder nur zu einem geringen Anteil auftreten.

2412292

- 16 -

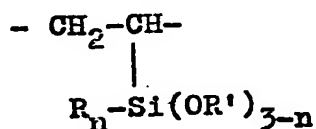
Tabelle 4

PH	Löslichkeit in H ₂ O in Gew.-%
1,0	0
2,0	0
3,0	0
4,0	6
5,0	20
6,0	90
7,0	100

509838/0824

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Copolymere aus Vinylacetat und Vinylalkoxysilanen, die gegebenenfalls ein oder mehrere weitere mit Vinylacetat copolymerisierbare monoäthylenisch ungesättigte Monomere enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxygruppen der Vinylsilanreste vollständig und die Acetylgruppen der Vinylacetatreste partiell oder nahezu vollständig in verseifelter Form vorliegen, die einzelnen Vinylsilanreste bzw. Vinylacetatreste in dem Copolymeren in regelmäßiger oder unregelmäßiger Reihenfolge aneinandergelüpft sind und die Vinylsilanreste die allgemeine Formel



haben, in welcher R = H, ein Aryl- oder Cycloalkyl- oder Arylalkylrest oder ein verzweigter oder unverzweigter gesättigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sein kann, R' ein Alkalimetall oder NH_4 und/oder H und n 0 bis 2 ist.

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Molgewichte zwischen 5000 und 150 000 aufweisen.

3. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise hergestellte Copolymere aus Vinylace-

tat und Vinylalkoxysilanen, wobei die Copolymeren gegebenenfalls ein oder mehrere weitere mit Vinylacetat copolymerisierbare monoäthylenisch ungesättigte Monomeren enthalten, verseift, bzw. umestert, die so hergestellten und ausgefällten Copolymeren isoliert und gegebenenfalls durch Waschen reinigt und sie anschließend in wässriger Alkalilauge oder wässriger Ammoniaklösung löst und die wässrigen Lösungen gegebenenfalls ansäuert.

4. Verwendung der Copolymeren nach Anspruch 1 bis 3 zum Überziehen von anorganisch-silikatischen Substraten.

Dr. He/Be

/

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)